

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-87237

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月12日

B 29 C 49/08
B 65 D 1/09
C 08 J 5/00
C 08 L 67/02
// B 29 K 67:00
B 29 L 22:00
C 08 L 67:02

CFD
LPD

2126-4F

8517-4F

8933-4J

4F

6671-3E B 65 D 1/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 中空成形体

⑯ 特 願 平1-225764

⑰ 出 願 平1(1989)8月31日

⑱ 発 明 者 山 本 一 人 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑱ 発 明 者 新 美 宏 二 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

中 空 成 形 体

2. 特許請求の範囲

[A] ポリエチレンテレフタレート樹脂と、

[B] 下記の群から選ばれる少なくとも1種のポリエステル樹脂

(i) ポリエチレンナフタレート樹脂、

(ii) ポリエチレンイソフタレート樹脂、

(iii) テレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸と、エチレングリコールとのエステル化によって形成されるコポリエステル、

(iv) テレフタル酸と、エチレングリコールおよびシクロヘキサジメタノールを含むジヒドロキシ化合物とのエステル化によって形成されるコポリエステル、

(v) テレフタル酸と、エチレングリコールおよびネオペンチルグリコールを含むジヒドロキシ化

合物とのエステル化によって形成されるコポリエステル、

(vi) テレフタル酸と、エチレングリコールおよびジエチレングリコールを含むジヒドロキシ化合物とのエステル化によって形成されるコポリエステル、

(vii) テレフタル酸および炭素数6~10である脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、エチレングリコールとのエステル化によって形成されるコポリエステル、

とからなるポリエステル樹脂組成物から形成され、

下記のようにして定義される延伸指数が130以上を高延伸されていることを特徴とする中空成形体。

$$\text{延伸指数} = \frac{\text{延伸ボツルの内容積(口部を除く)}}{\text{未延伸プリフォームの内容積(口部を除く)}} \times \frac{1}{f}$$

$$f = \frac{\text{延伸ボツルの内表面積(口部内表面を除く)}}{\text{延伸ボツルの内容積(口部を除く)}} \quad (\text{cm}^{-1})$$

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、透明性、成形性、ガスバリア性、経済性などに優れた中空成形体に関する。

発明の技術的背景

従来、調味料、油、ビール、日本酒などの酒類、炭酸飲料などの清涼飲料、化粧品、洗剤などの容器用の素材としては、ガラスが広く使用されている。しかし、ガラス容器はガスバリア性には優れているが、製造コストが高いため通常使用後の空容器を回収し、循環再使用する方法が採用されている。しかしながら、ガラス容器は重いので運送経費がかさみ、しかも破損し易く、取り扱いに不便であるなどの問題点があった。

このような問題点を解消するため、ガラス容器に代わり種々のプラスチック容器が用いられている。その素材としては、貯蔵品目の種類およびその使用目的に応じて種々のプラスチックが採用されている。これらのプラスチックのうちで、ポリエチレンテレフタレートはガスバリア性および透

厚くなると、プリフォームを製造する工程でプリフォームは徐々に冷却されることとなり、このプリフォームから得られる高延伸ボトルは白化して透明性が低下するという問題点が生じてしまう。

一方このような問題点は、極限粘度の高いポリエチレンテレフタレートを用いてプリフォームを製造すれば解決しうるが、極限粘度の高いポリエチレンテレフタレートは延伸性あるいは成形性に劣り、また価格も高いという別な問題点がある。

なお特開昭59-64624号公報には、酸素および炭酸ガスに対して良好なガスバリア特性を有する包装材料として、ポリエチレンイソフタレートなどポリアルキレンイソフタレートおよびそのコポリマーならびにそれから形成された成形品が開示されている。また特開昭59-67049号公報には、上記のようなポリアルキレンイソフタレートまたはそのコポリマーからなる層と、ポリエチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレートまたはそのコポリマーからなる層とからなる多層包装材料およびそれからなる成形品たとえばボトル

明性に優れているため、調味料、清涼飲料、洗剤、化粧品などの容器の素材として採用されている。しかし、これらのうちでも最も厳しいガスバリア性の要求されるビール容器あるいは炭酸飲料容器の場合には、ポリエチレンテレフタレートでもまだ充分であるとは言い難く、これらの容器にポリエチレンテレフタレートを使用するためには、肉厚を増すことによってガスバリア性を向上させなければならなかった。

ところが肉厚のボトルは、肉薄のボトルと比較して、ボトルを形成するのに必要なポリエチレンテレフタレート量が多くなり、したがってボトルのコストが高くなってしまいうという問題点があった。

このためポリエチレンテレフタレートを高延伸することによって、ガスバリア性に優れ、しかも経済性に優れたボトルを得ようとする試みがある。ところが高延伸されたポリエチレンテレフタレート製ボトルを得るには、プリフォームを肉厚とし、これを延伸すればよいが、プリフォームの肉厚が

が開示されている。

さらにポリエチレンイソフタレートとポリエチレンテレフタレート等とをブレンドする方法（特開昭59-64658号公報）などが提案されている。

またジカルボン酸としてイソフタル酸を用いるとともに、ジヒドロキシ化合物としてエチレングリコールとともに1,3-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼンを用いて、これらを共重合したコポリエステルが特開昭58-167817号公報に提案されている。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、透明性に優れるとともに、成形性およびガスバリア性に優れ、しかも経済性にも優れた中空成形体を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係る中空成形体は、

[A] ポリエチレンテレフタレート樹脂と、

[B] 下記の群から選ばれる少なくとも1種のポ

リエステル樹脂

- (i) ポリエチレンナフタレート樹脂、
 (ii) ポリエチレンイソフタレート樹脂、
 (iii) テレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸と、エチレングリコールとのエステル化によって形成されるコポリエステル、
 (iv) テレフタル酸と、エチレングリコールおよびシクロヘキサジメタノールを含むジヒドロキシ化合物とのエステル化によって形成されるコポリエステル、
 (v) テレフタル酸と、エチレングリコールおよびネオペンチルグリコールを含むジヒドロキシ化合物とのエステル化によって形成されるコポリエステル、
 (vi) テレフタル酸と、エチレングリコールおよびジエチレングリコールを含むジヒドロキシ化合物とのエステル化によって形成されるコポリエステル、
 (vii) テレフタル酸および炭素数6～10である

[A] について説明する。

ポリエチレンテレフタレート樹脂

本発明で用いられるポリエチレンテレフタレート樹脂は、エチレンテレフタレート単位を主構成単位とするコポリエステルである。

ポリエチレンテレフタレート樹脂中におけるエチレンテレフタレート構成単位の含有率は、通常、50モル%以上、好ましくは70モル%以上の範囲内であることが望ましい。このようなエチレンテレフタレート構成単位を含むポリエチレンテレフタレート樹脂は、ジオール成分単位とジカルボン酸成分単位とから構成されている。このポリエチレンテレフタレート樹脂を構成するジカルボン酸成分単位としては、テレフタル酸成分単位以外に他の芳香族系ジカルボン酸成分単位を少量含有していてもよい。このような芳香族系ジカルボン酸成分単位としては、たとえば、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などから誘導される成分単位を挙げることができる。

脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、エチレングリコールとのエステル化によって形成されるコポリエステル、

とからなるコポリエステル樹脂組成物から形成され、

下記のようにして定義される延伸指数が130以上、100以上に高延伸されていることを特徴としている。

$$\text{延伸指数} = \frac{\text{延伸ボトムの内容量 (口部を除く)}}{\text{未延伸プリフォームの内容量 (口部を除く)}} \times \frac{1}{f}$$

$$f = \frac{\text{延伸ボトムの内表面積 (口部内表面を除く)}}{\text{延伸ボトムの内容量 (口部を除く)}} \quad (\text{cm}^{-1})$$

発明の具体的説明

以下本発明に係る中空成形体について、具体的に説明する。

本発明に係る中空成形体は、ポリエチレンテレフタレート樹脂[A]と、上記のような群から選ばれる少なくとも1種のコポリエステル樹脂[B]とからなるコポリエステル樹脂組成物から形成されているが、まずポリエチレンテレフタレート樹脂

ポリエチレンテレフタレート樹脂を構成するエチレンテレフタレートでは、テレフタル酸成分単位は、通常、50～100モル%、好ましくは70～100モル%の量で、テレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位は、通常、0～50モル%、好ましくは0～30モル%の範囲の量で、一方ジオール成分単位であるエチレングリコール成分単位は、通常、50～100モル%、好ましくは70～100モル%の量で、エチレングリコール成分単位以外のジオール成分単位は、通常、0～50モル%、好ましくは0～30モル%の量で、そして多官能性化合物成分単位は、通常、1～2モル%、好ましくは0～1モル%の量で存在している。

また、前記ポリエチレンテレフタレート樹脂の極限粘度 $[\eta]$ (フェノール-テトラクロロエタン混合溶媒(重量比1/1)中で測定した値)は、通常、0.5～1.5 dl/g、好ましくは0.6～1.2 dl/gの範囲にあり、融点は、通常、210～265℃、好ましくは220～

260℃の範囲にあり、ガラス転移温度は、通常、50～120℃、好ましくは60～100℃の範囲にあることが望ましい。

次に上記のようなポリエチレンテレフタレート樹脂[A]とともに用いられるポリエステル樹脂[B]について説明すると、このポリエステル樹脂は下記のような群から選ばれる。

(i) ポリエチレンナフタレート樹脂

本発明で用いられるこのポリエチレンナフタレート樹脂は、2,6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールとから導かれるエチレン-2,6-ナフタレート単位を60モル%以上好ましくは80%以上さらに好ましくは90モル%以上の量で含んでいることが望ましいが、エチレン-2,6-ナフタレート以外の構成単位を40モル%未満の量で含んでいてもよい。

エチレン-2,6-ナフタレート以外の構成単位としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,1-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ジ

フェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジブロムテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、シクロプロパンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環族ジカルボン酸、グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸、

プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、p-キシレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、p,p'-ジフェノキシスルホン、1,4-ビス(p-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(p-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ポリアルキレングリコール、p-フェニレンビス(ジ

メチルシロキサン)、グリセリンなどから導かれる構成単位を挙げることができる。

また、本発明で用いられるポリエチレンナフタレート樹脂は、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から導かれる構成単位を少量たとえば2モル%以下の量で含んでいてもよい。

さらに本発明で用いられるポリエチレンナフタレート樹脂は、ベンゾイル安息香酸、ジフェニルスルホンモノカルボン酸、ステアリン酸、メトキシポリエチレングリコール、フェノキシポリエチレングリコールなどの単官能化合物から導かれる構成単位を少量たとえば2モル%以下の量で含んでいてもよい。

このようなポリエチレンナフタレート樹脂は、実質上線状であり、このことは該ポリエチレンナフタレートがo-クロロフェノールに溶解することによって確認される。

ポリエチレンナフタレートのo-クロロフェノール

ル中で25℃で測定した極限粘度[η]は、0.2～1.1dl/g好ましくは0.3～0.9dl/gとくに好ましくは0.4～0.8dl/gの範囲にあることが望ましい。

なお、ポリエチレンナフタレートの極限粘度[η]は次の方法によって測定される。すなわち、ポリエチレンナフタレートをo-クロロフェノールに、1g/100mlの濃度で溶かし、25℃でウベローデ型毛细管粘度計を用いて溶液粘度の測定を行い、その後o-クロロフェノールを徐々に添加して、低濃度側の溶液粘度を測定し、0%濃度に外挿して極限粘度([η])を求める。

また、ポリエチレンナフタレートの示差走査型熱量計(DSC)で10℃/分の速度で昇温した際の昇温結晶化温度(Tc)は、通常150℃以上であり、好ましくは160～230℃、とくに好ましくは170～220℃の範囲にあることが望ましい。

なお、ポリエチレンナフタレートの昇温結晶化温度(Tc)は次の方法によって測定される。す

なわち、パーキンエルマー社製 D S C - 2 型示差走査型熱量計を用いて約 140℃ で約 5 mm Hg の圧力下約 5 時間以上乾燥したポリエチレンナフタレートチップの中央部からの試料約 10 mm g の薄片を液体用アルミニウムパン中に窒素雰囲気下に封入して測定する。測定条件はまず室温より急速昇温して 290℃ で 10 分間熔融保持したのち室温まで急速冷却し、その後 10℃ / 分の昇温速度で昇温する際に検出される発熱ピークの頂点温度を求める。

上記のようなポリエチレンナフタレート樹脂と、ポリエチレンテレフタレート樹脂とからなるポリエステル樹脂組成物では、ポリエチレンテレフタレート樹脂は、80～99.5 重量% 好ましくは 85～99.5 重量% の量で、ポリエチレンナフタレート樹脂は、0.5～20 重量% 好ましくは 0.5～15 重量% の量で用いられる。

(ⅱ) ポリエチレンイソフタレート樹脂

本発明で用いられるポリエチレンイソフタレート樹脂は、エチレンイソフタレート単位を主構成

単位とするポリエステルである。

ポリエチレンイソフタレート樹脂中におけるエチレンイソフタレート構成単位の含有率は、通常、50 モル% 以上、好ましくは 70 モル% 以上の範囲内であることが望ましい。このようなエチレンイソフタレート構成単位を含むポリエチレンイソフタレート樹脂は、ジオール成分単位とジカルボン酸成分単位とから構成されている。このポリエチレンイソフタレート樹脂を構成するジカルボン酸成分単位としては、イソフタル酸成分単位以外に他の芳香族系ジカルボン酸成分単位を少量含有していてもよい。このような芳香族系ジカルボン酸成分単位としては、たとえば、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などから誘導される成分単位を挙げるができる。

ポリエチレンイソフタレート樹脂を構成するエチレンイソフタレートでは、イソフタル酸成分単位は、通常、50～100 モル%、好ましくは 70～100 モル% の量で、イソフタル酸成分単

位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位は、通常、0～50 モル%、好ましくは 0～30 モル% の範囲の量で、一方ジオール成分単位であるエチレングリコール成分単位は、通常、50～100 モル%、好ましくは 70～100 モル% の量で、エチレングリコール成分単位以外のジオール成分単位は、通常、0～50 モル%、好ましくは 0～30 モル% の量で、そして多官能性化合物成分単位は、通常、1～2 モル%、好ましくは 0～1 モル% の量で存在している。

また、前記ポリエチレンイソフタレート樹脂の極限粘度 $[\eta]$ (フェノール-テトラクロルエタン混合溶媒 (重量比 1/1) 中で測定した値) は、通常、0.5～1.5 dl / g、好ましくは 0.6～1.2 dl / g の範囲にあり、融点は、通常、210～265℃、好ましくは 220～260℃ の範囲にあり、ガラス転移温度は、通常、50～120℃、好ましくは 60～100℃ の範囲にあることが望ましい。

上記のようなポリエチレンイソフタレート樹脂

と、ポリエチレンテレフタレート樹脂とからなるポリエステル樹脂組成物では、ポリエチレンテレフタレート樹脂は、85～99.5 重量% 好ましくは 85～99.5 重量% の量で、ポリエチレンイソフタレート樹脂は、0.5～15 重量% 好ましくは 0.5～10 重量% の量で用いられる。

(ⅲ) コポリエステル

本発明で用いられる第 1 のコポリエステルは、テレフタル酸および 2,6-ナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸と、エチレングリコールとの共縮合反応によって得られる。

このようなコポリエステルを形成するに際して、ジカルボン酸として上記のようなテレフタル酸および 2,6-ナフタレンジカルボン酸以外に、得られるコポリエステルの特性を損なわない範囲たとえば 1 モル% 以下の量で他のジカルボン酸を用いることもできる。このような他のジカルボン酸としては、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸などを例示することができる。

このコポリエステルを形成する際に用いられる

ジヒドロキシ化合物は、エチレングリコールであるが、得られるコポリエステルの特性を損なわない範囲たとえば1モル%以下の量で他のジヒドロキシ化合物を用いることもできる。このようなジヒドロキシ化合物としては、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンなどの炭素原子数が3~15のジヒドロキシ化合物が用いられる。

上記のようなコポリエステルは、φ-クロルフェノール中25℃で測定した極限粘度[η]が0.5~1.5 dℓ/g好ましくは0.6~1.2 dℓ/gであることが望ましい。

上記のようなコポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂とブレンドして得られるポリエステル樹脂組成物において、2,6-ナフタレ

ンジカルボン酸から誘導される構成単位が全ジカルボン酸から誘導される構成単位の0.5~20モル%好ましくは0.5~10モル%となるような量で、テレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールとがエステル化されるとともにポリエチレンテレフタレート樹脂にブレンドされていることが好ましい。

(IV) コポリエステル

本発明で用いられる第2のコポリエステルは、下記のようなテレフタル酸と、エチレングリコールおよびシクロヘキサジメタノールを含むジヒドロキシ化合物との共縮合反応によって得られる。

このようなコポリエステルを形成するに際して、ジカルボン酸として上記のようなテレフタル酸以外に、得られるコポリエステルの特性を損なわない範囲たとえば1モル%以下の量で他のジカルボン酸を用いることもできる。このような他のジカルボン酸としては、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、2,6-ジナフタレンジカルボン酸などを例示することができる。

このコポリエステルを形成する際に用いられるジヒドロキシ化合物は、エチレングリコールおよびシクロヘキサジメタノールであるが、得られるコポリエステルの特性を損なわない範囲たとえば1モル%以下の量で他のジヒドロキシ化合物を用いることもできる。このようなジヒドロキシ化合物としては、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンなどの炭素原子数が3~15のジヒドロキシ化合物が用いられる。

上記のような本発明で用いられるコポリエステルは、φ-クロルフェノール中25℃で測定した極限粘度[η]が0.5~1.5 dℓ/g好ましくは0.6~1.2 dℓ/gであることが望ましい。

上記のようなコポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂とブレンドして得られる

ポリエステル樹脂組成物において、シクロヘキサジメタノールから誘導される構成単位が全ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位の0.5~15モル%好ましくは0.5~10モル%となるような量で、エチレングリコールおよびシクロヘキサジメタノールを含むジヒドロキシ化合物とテレフタル酸とがエステル化されるとともにポリエチレンテレフタレート樹脂にブレンドされていることが好ましい。

(V) コポリエステル

本発明で用いられる第3のコポリエステルは、テレフタル酸と、エチレングリコールおよびネオペンチルグリコールを含むジヒドロキシ化合物との共縮合反応によって得られる。

このようなコポリエステルを形成するに際して、ジカルボン酸として上記のようなテレフタル酸以外に、得られるコポリエステルの特性を損なわない範囲たとえば1モル%以下の量で他のジカルボン酸を用いることもできる。このような他のジカルボン酸としては、イソフタル酸、フタル酸、2-

メチルテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などを例示することができる。

このようなコポリエステルを形成する際に用いられるジヒドロキシ化合物は、エチレングリコールおよびネオペンチルグリコールであるが、得られるコポリエステルの特性を損なわない範囲たとえば1モル%以下の量で他のジヒドロキシ化合物を用いることもできる。このようなジヒドロキシ化合物としては、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンなどの炭素原子数が3~15のジヒドロキシ化合物が用いられる。

上記のようなコポリエステルは、0-クロルフェノール中25℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~1.5 dl/g好ましくは0.6~

い範囲たとえば1モル%以下の量で他のジカルボン酸を用いることもできる。このような他のジカルボン酸としては、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、2,6-ジナフタレンジカルボン酸などを例示することができる。

このようなコポリエステルを形成する際に用いられるジヒドロキシ化合物は、エチレングリコールおよびジエチレングリコールであるが、得られるコポリエステルの特性を損なわない範囲たとえば1モル%以下の量で他のジヒドロキシ化合物を用いることもできる。このようなジヒドロキシ化合物としては、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンなどの炭素原子数が3~15のジヒドロキシ化合物が用いられる。

1.2 dl/gであることが望ましい。

上記のようなコポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂とブレンドして得られるポリエステル樹脂組成物において、ネオペンチルグリコールから誘導される構成単位が全ヒドロキシ化合物から誘導される構成単位の0.5~15モル%好ましくは0.5~10モル%となるような量で、エチレングリコールおよびネオペンチルグリコールを含むジヒドロキシ化合物とテレフタル酸とがエステル化されるとともにポリエチレンテレフタレート樹脂にブレンドされていることが好ましい。

(VI) コポリエステル

本発明で持ちこたえられる第4のコポリエステルは、テレフタル酸と、エチレングリコールおよびジエチレングリコールを含むジヒドロキシ化合物との共縮合反応によって得られる。

このようなコポリエステルを形成するに際して、ジカルボン酸として上記のようなテレフタル酸以外に、得られるコポリエステルの特性を損なわな

上記のような本発明で用いられるコポリエステルは、0-クロルフェノール中25℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~1.5 dl/g好ましくは0.6~1.2 dl/gであることが望ましい。

上記のようなコポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂とブレンドして得られるポリエステル樹脂組成物において、ジエチレングリコールから誘導される構成単位が全ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位の2~7モル%好ましくは2~5モル%となるような量で、エチレングリコールおよびジエチレングリコールを含むジヒドロキシ化合物とテレフタル酸とがエステル化されるとともにポリエチレンテレフタレート樹脂にブレンドされていることが好ましい。

(VII) コポリエステル

本発明で用いられる第5のコポリエステルは、テレフタル酸および炭素数6~10の脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸とエチレングリコールとの共縮合反応によって得られる。

炭素数6~10の脂肪族ジカルボン酸としては、

具体的にはアジピン酸、セバシン酸などが用いられる。

またこれらの脂肪族ジカルボン酸を混合して用いることもできる。

これらのうち、特にアジピン酸またはセバシン酸が好ましい。

このようなコポリエステルを形成するに際して、ジカルボン酸として上記のようなテレフタル酸および炭素数6～10の脂肪族ジカルボン酸以外に、得られるコポリエステルの特性を損なわない範囲たとえば1モル%以下の量で他のジカルボン酸を用いることもできる。このような他のジカルボン酸としては、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などを例示することができる。

このようなコポリエステルを形成する際に用いられるジヒドロキシ化合物は、エチレングリコールであるが、得られるコポリエステルの特性を損なわない範囲たとえば1モル%以下の量で他のジヒドロキシ化合物を用いることもできる。このよ

6～10の脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸とエチレングリコールとがエステル化されるとともにポリエチレンテレフタレート樹脂にブレンドされていることが好ましい。

上記のような種々のコポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートの製造に採用されている従来から公知の重縮合の方法に準じて製造することができる。ジカルボン酸は、ジカルボン酸として反応系に供給することもできるし、そのジアルキルエステルとして供給することもできるし、またジカルボン酸のジオールエステルとして供給することもできる。

また、ジヒドロキシ化合物は、ジヒドロキシ化合物として供給することもできるし、カルボン酸のジヒドロキシエステルの形態で反応系に供給することもできる。

共重縮合時の触媒としては、ポリエチレンテレフタレートの製造に使用されている従来から公知の触媒を用いることができる。これらの触媒としてはアンチモン、ゲルマニウム、チタンなどの金

うなジヒドロキシ化合物としては、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンなどの炭素原子数が3～15のジヒドロキシ化合物が用いられる。

上記のようなコポリエステルは、*o*-クロルフェノール中25℃で測定した極限粘度[η]が0.5～1.5 dl/g好ましくは0.6～1.2 dl/gであることが望ましい。

上記のようなコポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂とブレンドして得られるポリエステル樹脂組成物において、炭素数6～10の脂肪族ジカルボン酸から誘導される構成単位が全ジカルボン酸から誘導される構成単位の0.5～15モル%好ましくは0.5～10モル%となるような量で、テレフタル酸および炭素数

属もしくはその化合物が使用できる。化合物の形態としては、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、無機酸塩、有機酸塩、錯塩、複塩、アルコラート、フェノラートなどが用いられる。これらの触媒は、単独で使用することもできるし、また二種以上の混合物として用いることもできる。これらの触媒は、エステル化反応あるいはエステル交換反応の初期の段階から反応系に供給することもできるし、また重縮合反応段階に移行する前に反応系に供給することもできる。

また、共縮合時には、ポリエチレンテレフタレートの製造時に使用されるエステル交換反応の触媒、ジエチレングリコールの生成抑制剤、熱安定剤、光安定剤、滑剤、顔料、染料などの各種添加剤を用いることができる。

これらのエステル交換反応の触媒としては、カルシウム、マグネシウム、リチウム、亜鉛、コバルト、マンガンなどの金属化合物を用いることができる。これらの化合物の形態としては酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、無機酸塩、有機酸塩な

どが用いられる。またジエチレングリコールの抑制剤としてはトリエチルアミン、トリ*n*-ブチルアミンなどのアミン類、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム化合物などを用いることができる。また熱安定剤などの安定剤としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、またはこれらのエステルなどのリン化合物を用いることができる。

本発明で用いられるコポリエステルは、従来から公知の熔融重縮合法により、さらに場合によっては熔融重縮合法ののち固相重縮合法を採用することによって製造される。

上記のような熔融重縮合法においては、いわゆる直接重縮合法を採用することもできるし、またいわゆるエステル交換重縮合法を採用することもできる。すなわち、熔融重縮合法をさらに具体的に説明すると、たとえばテレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸またはこれを主成分とするジカルボン酸もしくはこれらのエステル誘導体

と、エチレングリコールまたはそのジカルボン酸との縮合物、さらに場合によってはカルボキシル基またはヒドロキシル基を3個以上含有する多官能性化合物を同時にあるいは逐次的に好ましくは100～280℃の温度でエステル化もしくはエステル交換反応せしめてこれらの初期重縮合体を形成し、つぎにこれをその融点以上の温度、好ましくは200～300℃で真空下もしくは不活性ガス流通下に攪拌を加えながら重縮合する方法を例示することができる。

また、本発明で用いられるコポリエステルは、上記のような熔融重縮合法によって得られるコポリエステルをさらに固相重縮合することによって分子量を伸長させることによって製造することができる。このような固相重縮合法を具体的に説明すると、たとえば、熔融重縮合法によるコポリエステルを細粒化せしめ、それを融点以下の温度、好ましくは180～240℃で真空下もしくは不活性ガス流通下に保持する方法を採用することができる。

本発明で用いられるポリエステル樹脂組成物には、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、顔料分散剤、顔料あるいは染料など、通常、ポリエステルに添加して用いられる各種配合剤を、本発明の目的を損なわない範囲で添すことができる。

中空成形体

本発明に係る中空成形体は、上記のようなポリエステル樹脂組成物からなり、下記のようにして定義される延伸指数が130cm以上好ましくは140～220cmさらに好ましくは150～200cmに高延伸されている。

$$\text{延伸指数} = \frac{\text{延伸ボツルの内容積 (口栓部を除く)}}{\text{未延伸プリフォームの内容積 (口栓部を除く)}} \times \frac{1}{f}$$

$$f = \frac{\text{延伸ボツルの内表面積 (口栓部内表面を除く)}}{\text{延伸ボツルの内容積 (口栓部容積を除く)}} \quad (\text{cm}^{-1})$$

以下本発明に係る中空成形体の延伸指数を第1図に基いて説明する。本発明に係る中空成形体1

は、第1図に示すように、口栓部2、上肩部3、胴部4、下肩部5および底部6とからなっている。

このような中空成形体1を製造する際には、プリフォーム7が用いられるが、このプリフォーム7を第1図中に点線で示す。

上記のような延伸中空成形体の内容積は、口栓部2を除いた延伸中空成形体1の内容積であり、具体的には、中空成形体1のサポートリング8より下の内容積であり、より具体的には、仮想直線9から下の中空成形体内容積を意味する。

また未延伸プリフォームの内容積は、口栓部2を除いたプリフォーム7の内容積であり、具体的には、プリフォーム7のサポートリング8より下の内容積であり、より具体的には、仮想直線9から下のプリフォーム内容積を意味する。

さらに延伸中空成形体の内表面積は、口栓部2を除いた延伸中空成形体1の内表面積であり、具体的には、中空成形体1のサポートリング8より下の延伸中空成形体の内表面積であり、より具体的には、仮想直線9から下の中空成形体の内表面

積を意味する。

延伸中空成形体の内表面積（口栓部内表面を除く） S は、中空成形体を分割し、三次元測定機で内表面形状を検出して微小部分に分割し、この微小部分の面積を積算する微小分割法によって測定することができる。なお延伸中空成形体が簡単な形状を有している場合には、中空成形体の胴部を円筒と仮定し、中空成形体の下部および上部をそれぞれ半球として仮定し、近似値として内表面積を求めることもできる。

上記のような延伸中空成形体の延伸指数は、前記の延伸中空成形体の内表面積とともに延伸中空成形体の内容積（口栓部容積を除く）および未延伸中空成形体の内容積（口栓部容積を除く）を求めれば計算することができる。なお中空成形体の内容積は、水などの液体を入れることにより容易に測定できる。なお f 値および延伸指数の単位は、それぞれ cm^{-1} および cm である。

このような本発明に係る中空成形体では、胴部での肉厚は、従来公知の中空成形体と同様であり、

は $140 \sim 220 \text{ cm}$ 、さらに好ましくは $150 \sim 220 \text{ cm}$ となるようにブロー成形する。

なおプリフォームのブロー成形時の温度は、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 好ましくは $110 \sim 130^\circ\text{C}$ であることが望ましい。

発明の効果

本発明に係る中空成形体は、ポリエチレンテレフタレート樹脂と特定のポリエステル樹脂からなるポリエステル樹脂組成物を特定の延伸指数で延伸しているので、透明性、成形性に優れるとともに、ガスバリア性に優れ、しかも経済性にも優れている。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

ポリエチレンテレフタレート樹脂（三井ベツト I-125）99重量%と、 $[\eta]$ が 0.70 dl/g であるポリエチレンナフタレート樹脂1重量%とをブレンドしてポリエステル樹脂組成物を調製した。

通常 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ 好ましくは $0.2 \sim 0.4 \text{ mm}$ 程度である。

次に本発明に係る中空成形体の製造方法について説明する。

まず上記のようなコポリエステルからプリフォームを製造するが、このプリフォームは従来公知の方法によって製造することができる。

このようなプリフォームは、従来公知の方法によって製造されるが、本発明では、このプリフォームは延伸部が従来公知の方法よりも高延伸されるため、プリフォームの長さは、従来のプリフォームよりも短く成形されることが望ましい。また必要によっては、プリフォームの直径も、従来のプリフォームよりも小さく成形することもできる。

本発明では、上記のような中空成形体形成用プリフォームをブロー成形して中空成形体を製造する。

この際、得られる中空成形体の上記のようにして定義される延伸指数が 130 cm 以上、好ましく

このポリエステル樹脂組成物を名機製作所御製成形機 M-100A で成形し、ボトル形成用プリフォームを得た。この時の成形温度は $270 \sim 290^\circ\text{C}$ であった。

次に上記のようにして得られたプリフォームをCORPOPLAST社製 LB-01成形機で成形して二軸延伸ボトルを得た。この時の延伸温度は $80 \sim 110^\circ\text{C}$ であった。

未延伸プリフォームの内容積（口栓部を除く）は 19 cm^3 であり、得られた延伸ボトルの内容積（口栓部を除く）は 1469 cm^3 であった。

また延伸ボトルの内表面積（口栓部内表面を除く）は 678 cm^2 であった。

したがって延伸指数は以下のようにして計算される。

$$\text{延伸指数} = \frac{1469}{19} \times \frac{1}{0.46} = 168$$

ガスバリア性は、炭酸ガス透過係数および酸素ガス透過係数により評価することとし、MODERN

CONTROL社製(米国)炭酸ガス透過試験器PERMATRARC-IV型を用いて、PERMATRAN法により温度23℃、関係湿度0%の条件で、厚さ300～450μmのボトル胴部中央の切片からなるサンプルの炭酸ガス透過係数を測定し、またMODERN CONTROL社製(米国)OXITRAN 100型を用いて、OXITRAN法により、温度23℃、関係湿度0%の条件で、厚さ300～400μmのボトルの胴部中央の切片からなるサンプルの酸素ガス透過係数を測定した。

また透明性は、ボトルの胴部をカットして、日本電色研製、ヘイズメーターNDH-200を使用し、ASTM D 1003に準ずる方法にて、試験片の曇価(ヘイズ)を3回測定し、その平均値をもって評価した。

耐圧強度は、パイプ水圧破壊試験装置を用いて、ボトルを30℃の恒温水槽中に入れ、500cc/分の流量で水圧をかけ、破壊時の圧力を測定し、この値を耐圧強度とすることによって行なった。測定は各例とも3回(n=3)行ない、その平均値

実施例 3

実施例1で用いられたポリエステル樹脂組成物を用いて、日精ASB研製成形機ASB-50HTで成形し、ボトル形成用プリフォームを得た。この時の成形温度は270～290℃であった。

次に上記のようにして得られたプリフォームをCORPOPLAST社製LB-01成形機で成形して二軸延伸ボトルを得た。この時の延伸温度は110～130℃であった。

未延伸プリフォームの内容積(口栓部を除く)は4.9ccであり、得られた延伸ボトルの内容積(口栓部を除く)は519ccであった。

延伸ボトルの内表面積(口栓部を除く)は345ccであった。

したがって延伸指数は以下のようにして計算される。

$$\text{延伸指数} = \frac{519}{4.9} \times \frac{1}{0.67} = 158$$

を採用した。

結果を表1に示す。

実施例 2

実施例1において、ポリエチレンテレフタレート樹脂を90重量%と、ポリエチレンナフタレート樹脂を10重量%とした以外は、実施例1と同様にして、二軸延伸成形体用プリフォームを製造し、さらに、このプリフォームを用いて二軸延伸ボトルを製造した。

得られた二軸延伸ボトルについて、実施例1と同様にして、透明性およびガスバリア性を評価した。

結果を表1に示す。

比較例 1～2

実施例1～2において、延伸指数を95ccとし、ボトル(プリフォーム)の全重量を11%増やした以外は、実施例1～2と同様にして、二軸延伸ボトルを製造し、ボトルの透明性およびガスバリア性を評価した。

結果を表1に示す。

$$f = \frac{345}{519} = 0.67$$

得られた二軸延伸ボトルについて、実施例1と同様にして、透明性およびガスバリア性を評価した。

結果を表1に示す。

実施例 4

実施例2で用いられたポリエステル樹脂組成物を用いて、実施例3と同様にして二軸延伸プリフォームを製造し、さらにこのプリフォームを用いて二軸延伸ボトルを製造した。

得られた二軸延伸ボトルについて、実施例1と同様にして、透明性およびガスバリア性を評価した。

結果を表1に示す。

比較例 3

実施例3において、延伸指数を92ccとし、ボトル(プリフォーム)の全重量を11%増やした以外は、実施例3と同様にして二軸延伸プリ

フォームを製造し、さらにこのプリフォームを用いて二軸延伸ボトルを製造した。

得られた二軸延伸ボトルについて、実施例1と同様にして、透明性およびガスバリア性を評価した。

結果を表1に示す。

比較例4

実施例4において、延伸指数を92cmとし、ボトル（プリフォーム）の全重量を11%増やした以外は、実施例3と同様にして二軸延伸プリフォームを製造し、さらにこのプリフォームを用いて二軸延伸ボトルを製造した。

得られた二軸延伸ボトルについて、実施例1と同様にして、透明性およびガスバリア性を評価した。

結果を表1に示す。

表 1

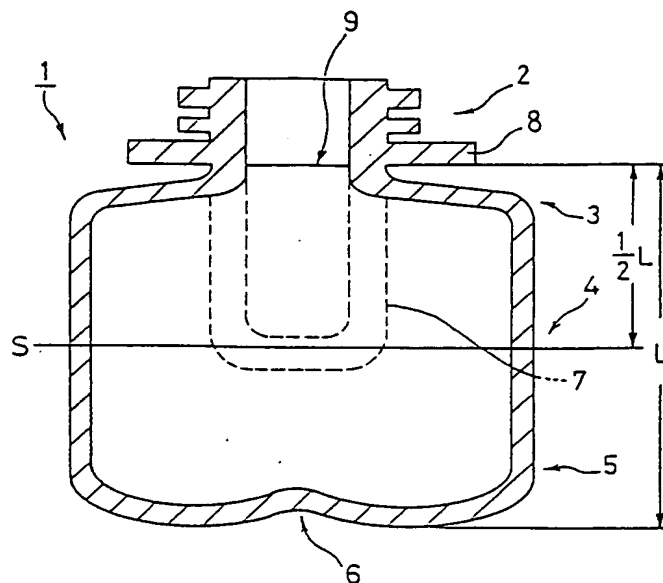
項 目	単 位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
PET/PEN 重量比		99/1	90/10	99/1	90/10	99/1	90/10	99/1	90/10
延 伸 指 数	cm	168	168	158	158	95	95	92	92
ボトル全重量	g	54	54	21	21	60	60	23	23
ボトル胴部肉厚 (ヘイズ測定部)	mm	0.41	0.39	0.31	0.30	0.40	0.38	0.30	0.28
透 明 性									
全ヘイズ	%	0.6	0.3	0.3	0.2	0.8	0.7	0.5	0.4
内部ヘイズ	%	0.3	0.2	0.1	0.1	0.6	0.4	0.3	0.2
CO ₂ 透過係数 23℃、0%RH (Permatran法)	$\frac{\text{cc}}{\text{day} \cdot \text{atm}}$	7.0	6.1	9.6	6.6	7.5	6.7	11.0	7.4
O ₂ 透過係数 23℃、0%RH (Oxtran法)	$\frac{\text{cc} \cdot \text{mm}}{\text{ml D} \cdot \text{atm}}$	1.7	1.3	1.8	1.1	1.7	1.5	2.1	1.3
耐 圧 強 度	kg/cm ²	18	17	17	15	15	13	14	12

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る中空成形体の概略説明図である。

- | | |
|-----------|---------|
| 1 … 中空成形体 | 2 … 口栓部 |
| 3 … 上肩部 | 4 … 胴部 |
| 5 … 下肩部 | 6 … 底部 |

第 1 図



代理人 井理士 鈴木 俊一郎